

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-149867

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl. C08G 18/50
 C08G 18/64
 C08G 18/66
 //(C08G 18/50
 C08G101:00)

(21)Application number : 05-297100

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 26.11.1993

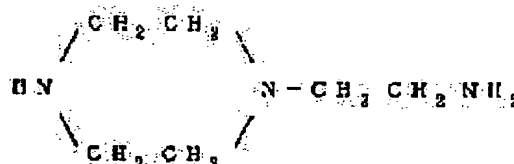
(72)Inventor : SATO HISASHI
 SUZUKI MASAHIRO
 TAKEYASU HIROMITSU

(54) PRODUCTION OF RIGID FOAMED SYNTHETIC RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a rigid foamed synthetic resin free from a fear of destruction of ozone layer, excellent in adhesive strength and flame retardancy and suitable for a board, etc., by reacting a specified active hydrogen compound with a polyisocyanate compound in the presence of a foaming agent.

CONSTITUTION: This rigid foamed synthetic resin is produced by reacting (A) active hydrogen compounds having two or more active hydrogen-containing functional groups, at least partly composed of a piperazine-based polyether polyol synthesized by conducting a ring opening polymerization between a piperazine such as 1-(2-aminoethyl)piperazine of the formula and an alkylene oxide such as propylene oxide and having 100 to 800mgKOH/g hydroxyl number and an aromatic polyol (hydroxyl number is preferably 100 to 800mgKOH) such as an aromatic polyester-based polyol with (B) a polyisocyanate compound such as tolylene diisocyanate in the presence of a foaming agent such as water.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3424286

[Date of registration] 02.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149867

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/50	NEE			
18/64	NER			
18/66	NET			
// (C 0 8 G 18/50 101:00)				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-297100

(22) 出願日 平成5年(1993)11月26日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 佐藤 寿

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72) 発明者 鈴木 雅博

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72) 発明者 武安 弘光

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 硬質発泡合成樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 特定フロン削減したポリウレタンフォームの製造法を提供する。

【構成】 1-(2-アミノエチル) ピペラジンにプロピレンオキシドを反応させて得られるポリオール並びにフェノール類、アルカノールアミン及びホルムアルデヒドを反応させて得られるマンニツヒ縮合物にアルキレンオキシドを反応させて得られるポリオールを含有するポリオールとポリイソシアネートを発泡剤の存在下反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活性水素含有官能基を 2 以上有する活性水素化合物とポリイソシアネート化合物を発泡剤の存在下で反応させて硬質発泡合成樹脂を製造する方法において、活性水素化合物の少なくとも一部が、ピペラジン類にアルキレンオキシドを開環重合させて得られるピペラジン系ポリエーテルポリオール及び芳香族系ポリオールであることを特徴とする硬質発泡合成樹脂の製造方法。

【請求項 2】 ピペラジン系ポリエーテルポリオールの水酸基価が 100～800mg KOH/g である、請求項 1 の製造方法。

【請求項 3】 芳香族系ポリオールの水酸基価が 100～800mg KOH/g である、請求項 1 の製造方法。

【請求項 4】 発泡剤として水を全活性水素化合物に対し 0.2～10 重量%使用する、請求項 1 の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、硬質ポリウレタンフォームなどの硬質発泡合成樹脂を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 イソシアネート基と反応しうる活性水素含有官能基を 2 以上有する活性水素化合物とポリイソシアネート化合物とを発泡剤の存在下に反応させて硬質発泡合成樹脂を製造することは、広く行われている。

【0003】 活性水素化合物としては、例えばポリヒドロキシ化合物やポリアミン化合物がある。得られる硬質発泡合成樹脂としては、例えば硬質ポリウレタンフォーム、硬質ポリイソシアヌレートフォームなどがある。

【0004】 発泡剤としては、特定フロンである R11 (トリクロロモノフルオロメタン)、必要に応じてさらに R12 (ジクロロジフルオロメタン) が水と共に一般に用いられている。しかし、これら特定フロンは成層圏のオゾン層を破壊し生態系に影響を与える懸念があり、近時その生産と使用が制限されつつある。

【0005】 ウレタン発泡分野においても R11、R12 の使用量の大幅削減、あるいは全廃が要請されている。この際、ポリイソシアネート化合物との反応で炭酸ガスを生成する水を発泡剤成分として増量使用することにより R11、R12 を削減する方法がとられている。

【0006】 しかし、水が増加すると相対的に尿素結合が増加するため、フォームが脆くなる、基材あるいは面材等と接着させた場合接着性が著しく低下しフォームが剥離・脱落しやすい、実用温度領域においてフォームの収縮が激しくなる、スプレーフォームとして使用した場合吹き付け直後に所謂横たがりと呼ばれる現象によるフォームの浮き上がりが発生する、あるいは反応活性を高めるためにアミン系ポリオールを主成分として用いると、難燃性能が著しく低下する、等の問題が生じし実用不能に陥る。

【0007】 接着性を改良する方法としては、軟質ポリ

ウレタンフォームの製造に一般に使用される高分子量のポリオールや官能基数の少ない低水酸基価のポリオールを配合することが考えられるが、この場合には硬化したフォームが収縮しやすいという問題が生じてくる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、硬質ポリウレタンフォームなどの硬質発泡合成樹脂の製造において、発泡剤として用いる R11 などの特定フロンを大幅に減じて水を増量させる場合、R11 の代替発泡剤として、HCF₃、HFC など水を併用して用いる場合あるいは水単独を発泡剤として用いる場合に生じる問題点、即ち基材、面材への接着性が極めて不良となる、横たがり著しくなり施工、生産不可能となる、実用温度領域においてフォームの収縮が激しくなる、得られるフォームが極めて脆くなるあるいは反応活性を高めるためにアミン系ポリオールを主成分として用いると、難燃性能が著しく低くなる等の問題点を解決することを目的とする。

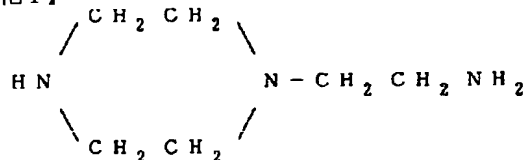
【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、前述の課題を解決すべくなされたものである。即ち、活性水素含有官能基を 2 以上有する活性水素化合物とポリイソシアネート化合物を発泡剤の存在下で反応させて硬質発泡合成樹脂を製造する方法において、活性水素化合物の少なくとも一部が、ピペラジン類にアルキレンオキシドを開環重合させて得られるピペラジン系ポリエーテルポリオール及び芳香族系ポリオールであることを特徴とする硬質発泡合成樹脂の製造方法である。

【0010】 本発明におけるピペラジン類としては、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2-エチルピペラジン、2-ブチルピペラジン、2-ヘキシルピペラジン、2,5-,2,6-,2,3-又は2,2-ジメチルピペラジン、2,3,5,6-又は2,2,5,5-テトラメチルピペラジンなどの C-1 級アルキル置換ピペラジンや 1-(2-アミノエチル)ピペラジンなどのアミノアルキル置換ピペラジンなどがある。本発明において特に好ましいのは、ピペラジンと化 1 で示される 1-(2-アミノエチル)ピペラジンである。

【0011】

【化 1】



【0012】 本発明においてピペラジン類に付加させるアルキレンオキシドとしては、炭素数 2～4 のアルキレンオキシドが好ましい。具体的にはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド及び

2, 3-ブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種が好ましい。特に、プロピレンオキシド単独あるいはプロピレンオキシドとエチレンオキシドの併用が好ましい。

【0013】本発明におけるピペラジン系ポリエーテルポリオールの水酸基価は特に限定はされないが、好ましくは100~800mg KOH/gであり、特に好ましくは250~650mg KOH/gである。さらに300~600mg KOH/gであれば最も好適である。

【0014】本発明における芳香族系ポリオールとは、分子中にベンゼン環を含みかつ水酸基を少なくとも2個有する化合物である。芳香族系ポリオールとしては、次に挙げるようなポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールが好ましい。

【0015】マンニツヒ系ポリオール：フェノール類、アルカノールアミン類及びアルデヒド類をマンニツヒ反応させて得られる縮合物を開始剤として、アルキレンオキシドを開環重合して得られるポリオール。フェノール類としては、フェノール、*o*-, *m*-, *p*-クレゾール、3, 5-キシレノール、カルバクロール、ノニルフェノールなどがある。アルカノールとしては、ジエタノールアミンなどがある。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒドやパラホルムアルデヒドがある。アルキレンオキシドは前記のものが使用できる。

【0016】フェノール系ポリエーテルポリオール：ビスフェノールA等のフェノール類あるいはフェノール樹脂初期縮合物に前記のアルキレンオキシドを開環重合して得られるポリオール。フェノール樹脂初期縮合物としては、フェノール類をアルカリ触媒の存在下で過剰のホルムアルデヒド類と縮合結合させたレゾール型初期縮合物、レゾール型初期縮合物を合成する際に、非水系で反応させたベンジリクエーテル型初期縮合物、過剰のフェノール類を酸触媒の存在下でホルムアルデヒド類と反応させたノボラック型初期縮合物がある。

【0017】芳香族アミン系ポリエーテルポリオール：トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミンなどに前記のアルキレンオキシドを開環重合して得られるポリオール。

【0018】芳香族ポリエステル系ポリオール：芳香族ジカルボン酸あるいはその誘導体（無水物、酸ハロゲン化物、エステルなど）と2価アルコールを反応させて得られるポリオール。芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などがある。2価アルコールとしては、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノールなどが

ある。

【0019】この他の芳香族ポリエステル系ポリオールとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレートの廃棄物、ポリエチレンテレフタレート製造時に生成する残渣、あるいはそれらをジエチレングリコール等で変性した変性物、又はジメチルテレフタレート製造時の残渣をジエチレングリコールで変性した変性物などが使用できる。

【0020】芳香族系ポリオールの水酸基価が特に限定されないが、好ましくは100~800mg KOH/gであり、特に好ましくは、250~650mg KOH/gである。さらに好ましくは300~600mg KOH/gである。

【0021】本発明は上記ピペラジン系ポリエーテルポリオール及び芳香族系ポリオールあるいはそれらと他の活性水素化合物を使用して硬質発泡合成樹脂を製造する方法である。他の活性水素化合物としては、多価アルコール、ポリエーテル系ポリオール、アジペート系ポリオール、1級及び2級アミノ基を含有する化合物などがある。

【0022】多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等がある。

【0023】ポリエーテル系ポリオールの例としては、多価アルコール、糖類、アルカノールアミン等のイニシエーターに前記アルキレンオキシドを付加して得られるポリエーテルポリオールが挙げられる。特にプロピレンオキシドやエチレンオキシドを開環重合して得られるポリエーテル系ポリオールが好ましい。また、ポリマーポリオールあるいはグラフトポリオールと呼ばれる、ポリエーテル系ポリオール中にビニルポリマーの微粒子が分散したポリオール組成物を使用することもできる。

【0024】ポリエステル系ポリオールとしては、多価アルコール-多価カルボン酸縮合系のポリオールやカプロラクトン等の環状エステル開環重合体系のポリオールなどがある。1級又は2級アミノ基含有化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジオクチルアミン、前記多価アルコール、ポリエーテルポリオールの末端をアミノ化した化合物などがある。

【0025】これらピペラジン系ポリエーテルポリオール及び芳香族系ポリオールと、組み合わせるポリオールの水酸基価は特に限定されるものではないが、通常は水酸基価100~800mg KOH/gのポリオールが使用される。

【0026】ピペラジン系ポリエーテルポリオール及び芳香族系ポリオールの使用量は全活性水素化合物の20~100重量%が好ましい。特に40~100重量%が好ましい。ピペラジン系ポリエーテルポリオールと芳香

族ポリオールの使用割合は重量比で 10/90~90/10 が好ましい。

【0027】本発明の硬質発泡合成樹脂は上述の活性水素化合物とポリイソシアネート化合物とを基本原料とし、両者を反応させて得られる。通常、この基本原料以外に種々の添加剤を使用する必要がある。通常必須の添加剤は発泡剤、整泡剤、及び、触媒である。さらに任意に使用される添加剤としては、例えば難燃剤、充填剤、安定剤、粘度低減剤、着色剤等がある。これら添加剤は通常ポリオールに添加されるが、必要に応じてポリイソシアネート化合物に添加されることもある。

【0028】本発明は発泡剤として水を使用することが好ましい。その使用量は全活性水素化合物に対して 0.2~10 重量% が好ましい。特に 1.0~8.0 重量% 使用することが好ましい。また、本発明における技術は水を単独の発泡剤として使用する処方にも使用できるが、発泡剤として低沸点ハロゲン化炭化水素を併用することが好ましい。

【0029】低沸点ハロゲン化炭化水素としては、R11、R12、モノクロロジフルオロメタン (R22)、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン (R113)、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン (R114)、モノクロロペンタフルオロエタン (R115)、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン (R123)、1,2-ジクロロ-1,1,2-トリフルオロエタン (R123a)、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン (R141b)、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (R142b)、3,3-ジクロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン (R225ca)、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン (R225cb)、3-クロロ-1,1,2,2-テトラフルオロプロパン (R244ca)、1-クロロ-1,2,2,3-テトラフルオロプロパン (R244cb)、3-クロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン (R235ca)、1,1-ジクロロ-1,2,2-トリフルオロプロパン (R243cc)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (R134a)、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン (R236ea)、ジフルオロメタン (R32)、ヘキサフルオロブタン (R356)、ドデカフルオロペンタンなどの含フッ素ハロゲン化炭化水素がある。

【0030】その他にも塩化メチレンなどのフッ素原子を含まないハロゲン化炭化水素や、前記以外の含フッ素ハロゲン化炭化水素、ブタン、ヘキサン、イソペンタンなどの低沸点炭化水素、空気や窒素などの不活性ガスがある。これらの発泡剤は単独で使用されることは勿論、組み合わせて使用することも可能である。

【0031】整泡剤としてはオルガノポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体、シリコーン-グリコール共重合体等の非イオン界面活性剤が例示される。触媒としては通常用いられるアミン触媒や金属触媒を用いることができる。具体的には、トリエタノールアミン、テ

トラメチルヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル等のアミノ基含有化合物、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛等の有機金属化合物が単独、もしくは併用して使用される。

【0032】難燃剤は特に限定されないが、トリス(2-クロロエチル)フォスフェート、トリス(2-クロロプロピル)フォスフェート、トリス(ジクロロプロピル)フォスフェート等の含ハロゲンリン酸エステル化合物が用いられることが多い。

【0033】ウレタン発泡においては活性水素化合物を 1 成分とし、ポリイソシアネート化合物を他の 1 成分とする 2 成分を混合する方法が通常採用される。しかし、いずれか少なくとも 1 成分を 2 以上の成分に分割して、合計 3 成分以上として混合することもできる。また、活性水素化合物とポリイソシアネート化合物はプレポリマー法や擬プレポリマー法で反応させることができるが、通常はワンショット法で反応させる。

【0034】本発明におけるポリイソシアネート化合物は、従来一般に使用されているものから適宜使用することができる。代表的な例としては、イソシアネート基を 2 以上有する芳香族系、脂環族系、あるいは脂肪族系のポリイソシアネート、それらを変性して得られる変性ポリイソシアネート、及びそれら 2 種以上の混合物がある。

【0035】具体的には、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(通称クルードMDI)、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートやそれらのプレポリマー型変性体、ヌレート変性体、ウレア変性体などがある。特にクルードMDI が好ましい。使用量は全活性水素化合物の水酸基当量に対して 0.6~3.0 当量、特に 0.8~2.0 当量が好ましい。

【0036】また、本発明は、接着強度を必要とする硬質ポリウレタンフォーム、ウレタン変性ポリイソシアヌレートフォーム、その他の硬質フォームの製造において有用である。特に、本発明の硬質発泡合成樹脂はその接着強度によりスプレーフォーム用、連続生産ラミネートボードフォーム用、連続生産サイジングフォーム用又は注入成形により生産する断熱パネルフォーム用に最適である。

【0037】

【実施例】以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0038】[ポリオールの製造]

ポリオール A : 1-(2-アミノエチル)ピペラジーン-3-モルプロピレンオキシド付加物に KOH 触媒を用いて

さらにプロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価 500 mg KOH/g のポリエーテルポリオール。

ポリオール B: A と同様にして得られた水酸基価 300 mg KOH/g のポリエーテルポリオール。

【0039】ポリオール C: ノニルフェノール、ジエタノールアミン、ホルムアルデヒドから合成されるマンニツヒ縮合物に、プロピレンオキシド、エチレンオキシドを反応させて得られた水酸基価 400 mg KOH/g のポリエーテルポリオール。

【0040】ポリオール D: 無水フタル酸にジエチレングリコールを反応させて得られた水酸基価 400 mg KOH/g のポリエーテルポリオール。

ポリオール E: シュクローズにプロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価 350 mg KOH/g のポリエーテルポリオール。

ポリオール F: エチレンジアミンにプロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価 450 mg KOH/g のポリエーテルポリオール。

【0041】まず 500 cm³ のプラスチック製カップに表に示す種類と割合のポリオール計 100 重量部を秤量し、シリコーン整泡剤 (L-5421、日本ユニカー社製) 1.5 重量部、触媒として、トリエチレンジアミン溶液 (DABCO 33LV、エアプロダクトアンドケミカルズ社製) を、ゲルタイムが約 25 秒となるための必要量、難燃剤として、トリス (2-クロロプロピル) フォスフェート (TMCP、大八化学社製) 10 重量部及び表に示す重量部の水、表に示す種類と重量部の発泡剤を加えて円盤型攪拌機により充分混合攪拌し、このポリオール側原液の液温が 20℃ となるよう調製した。

【0042】次いでこのポリオール側原液に、予め液温 20℃ としたクルード MDI (ミリオネート MR-100、日本ポリウレタン工業社製、NCO: 31.0%) を INDEX=110 となるように添加し、室温 20℃

にて 5 秒間、高速攪拌し、上方が開放された 20 cm 立方の木箱の中で発泡させた。この際、予め木箱の中に取り付けておいた鉄片 (巾 2.5 cm、長さ 7.5 cm、厚さ 0.05 cm) をフォームの硬化後に引剥がし、その際の最大強度を接着強度とした。またその時の燃焼性能に関しては JIS A-9514 に基づき測定した。

【0043】原料の種類と組成 (使用量は全て重量部)、及び得られたフォームのコア密度 (単位: kg/m³)、鉄片に対するフォームの接着性の評価及び JIS A-9514 の燃焼性評価結果を表に示す。

【0044】表中、鉄片への接着性については下記に基づき判定した。

◎…比較例 1 と比べ、接着強度が 50% 以上向上したもの。

○…比較例 1 と比べ、接着強度が同等乃至 50% 未満の向上が認められたもの。

△…比較例 1 と比べ、接着強度の低下が 30% 未満のもの。

×…比較例 1 と比べ、接着強度の低下が 30% 以上のもの。

【0045】燃焼性能に関しては

○…JIS A-9514 に合格のもの。

×…JIS A-9514 に不合格のもの。

【0046】使用した発泡剤は、下記の通りである。

発泡剤 a: R11

発泡剤 b: R11、塩化メチレン及びイソペンタンの混合物

発泡剤 c: R141b

発泡剤 d: R12

発泡剤 e: R22

【0047】

【表 1】

		実 施 例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
ポ リ オ ー ル	A	30	30			30		20
	B			30	30			
	C	20		20		20		
	D		20		20			
	E	30	30	30	30	30	70	50
	F	20	20	20	20	20	30	30
発泡剤 a		38	38	38	38	34	38	38
発泡剤 d						2.0		
水		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
コア密度		23	23.3	23.2	23.3	23.2	23.1	23
接着性		○	○	○	○	○	×	○
燃焼性		○	○	○	○	○	×	×

【0048】

* * 【表 2】

		実 施 例					比較例	
		6	7	8	9	10	3	4
ポ リ オ ー ル	A	30	30			30		20
	B			30	30			
	C	20		20		20		
	D		20		20			
	E	30	30	30	30	30	70	50
	F	20	20	20	20	20	30	30
発泡剤 b		33	33	33	33	30	33	33
発泡剤 d						2.0		
水		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
コア密度		23	23.3	23.2	23.4	23.2	23.2	23
接着性		○	○	○	○	○	×	○
燃焼性		○	○	○	○	○	×	×

【0049】

【表 3】

		実 施 例					比較例	
		11	12	13	14	15	5	6
ポリオール	A	30	30			30		20
	B			30	30			
	C	20		20		20		
	D		20		20			
	E	30	30	30	30	30	70	50
	F	20	20	20	20	20	30	30
発泡剤 c		33	33	33	33	30	33	33
発泡剤 e						2.0		
水		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
コア密度		23.1	23.4	23.1	23.3	23.2	23.2	23
接着性		○	○	○	○	○	×	○
燃焼性		○	○	○	○	○	×	×

【0050】

* * 【表 4】

		実 施 例					比較例	
		16	17	18	19	20	7	8
ポリオール	A	30	30			30		20
	B			30	30			
	C	20		20		20		
	D		20		20			
	E	30	30	30	30	30	70	50
	F	20	20	20	20	20	30	30
水		7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
コア密度		23.1	23.4	23.1	23.3	23.2	23.2	23
接着性		○	○	○	○	○	×	○
燃焼性		○	○	○	○	○	×	×

【0051】次に、実施例1～20のポリオール側原液にさらにオクチル酸鉛（ニッカオクチックス鉛20%、日本化学産業社製）を配合し、液温10℃での発泡反応時のライズタイムが約15秒となるよう調製したうえで、該ポリオール側原液と前記クルードMDIとをガスマー社製発泡機を用いて液温45℃、気温5℃の下、コンクリート、石膏ボード、合板の各基材にスプレー発泡したところ、良好なスプレー状態を示し、得られた硬質ポリウレタンフォームはいずれの基材に対しても実用上問題のない接着強度及び、JIS A-9514に合格する難燃性能を示した。

【0052】

【発明の効果】本発明においてピペラジン系ポリエーテルポリオールと、分子中に芳香族環を有する、ポリオールを使用することにより、発泡剤である水の使用量を増やして特定フロンのR11、R12等を大幅に削減あるいは全廃する処方硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。本発明のポリウレタンフォームは基材又は面材への接着性及び難燃性に優れ、ボード用に適する。本発明のポリウレタンフォームはスプレーフォーム用としても適する。